

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-221958

(43)Date of publication of application : 12.08.1992

---

(51)Int.CI. G03F 7/029  
G03F 7/00  
G03F 7/027  
G03F 7/032  
G03F 7/038  
G03F 7/11

---

(21)Application number : 03-081595

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 20.03.1991

(72)Inventor : ZERTANI RUDOLF  
MOHR DIETER  
RODE KLAUS

---

(30)Priority

Priority number : 90 4008815 Priority date : 20.03.1990 Priority country : DE

---

## (54) PHOTOPOLYMERIZABLE MIXTURE AND RECORDING MATERIAL MADE OF SAME

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the photopolymerizable mixture suitable for laser beam recording in the visible wavelength region by incorporating a polymer binder, a compound having a polymerizable group and a photooxidation group in the molecule, and a metal-locene compound as a photoreaction initiator.

**CONSTITUTION:** The photopolymerizable mixture is composed essentially of (a) the polymer binder, (b) the compound polymerizable by a free radical mechanism and having a polymerizable group and a photooxidation group in the molecule, and (c) the metallocene compound as the photoreaction initiator, and a combination of as the binder having an acid value of 190, a styrene/n- hexyl methacrylate/methacrylic acid terpolymer, as the polymerizable compound, a trimethyleneglycol dimethacrylate, and as the photoreaction initiator, dicyclopentadienyl-bis-pentafluorophenyl-titanium is excluded from the combinations of the constituents.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-221958

(43)公開日 平成4年(1992)8月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/029	9019-2H		
	7/00	501	7124-2H	
	7/027	502	9019-2H	
	7/032		9019-2H	
	7/038		7124-2H	

審査請求 未請求 請求項の数12(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-81595	(71)出願人	590000433 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア ム・マイン(番地無し)
(22)出願日	平成3年(1991)3月20日	(72)発明者	ルドルフ、ツエルタニ ドイツ連邦共和国マインツ、43、ハンス- ツエラー・シュトラーセ、111
(31)優先権主張番号	P 4 0 0 8 8 1 5. 4	(72)発明者	デイター、モール ドイツ連邦共和国ブーデンハイム、エアウ ボナー、シュトラーセ、8
(32)優先日	1990年3月20日	(74)代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光重合性混合物およびこれから製造した記録材料

(57)【要約】 (修正有)

【構成】重合体結合剤、フリーラジカル機構により重合可能で、分子中に、少なくとも一つの重合性基および少なくとも一つの光酸化性基を有する化合物、光反応開始剤としてメタロセン化合物を含む光重合性混合物。

【効果】この混合物は、印刷版およびフォトレジストの製作に好適であり、とりわけ可視スペクトル領域における感光性が特に高く、熱的安定性が非常に良好なのが特徴である。この混合物は可視領域におけるレーザー照射により画像形成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】必須成分として、

- a) 重合体結合剤、
- b) フリーラジカル機構により重合可能で、分子中に、少なくとも一つの重合性基および少なくとも一つの光酸化性基を有する化合物、
- c) 光反応開始剤

を含む光重合性混合物であって、前記光反応開始剤がメタロセンからなり、前記成分の組合わせのうち、結合剤として酸価190のスチレン/メタクリル酸n-ヘキシル/メタクリル酸ターポリマー、重合性化合物としてトリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、および光反応開始剤としてジシクロペントジエニル-ビス-ペンタフルオロフェニル-チタンを使用する組合わせを除外することを特徴とする、光重合性混合物。

【請求項2】メタロセンが、中央の金属原子、および芳香族電子系を有する4つの配位子からなることを特徴とする、請求項1に記載する混合物。

【請求項3】金属原子が、元素の周期律表の亜族IVの原子であることを特徴とする、請求項2に記載する混合物。

【請求項4】金属原子が、チタン原子またはジルコニウム原子であることを特徴とする、請求項3に記載する混合物。

【請求項5】配位子の2つが、置換した、または置換していないシクロペントジエニル基であることを特徴とする、請求項2に記載する混合物。

【請求項6】配位子の2つが、置換していない、またはハロゲン原子またはポリオキシアルキレンで置換したフェニル基であることを特徴とする、請求項2または5に記載する混合物。

【請求項7】ハロゲン原子がフッ素原子であることを特徴とする、請求項6に記載する混合物。

【請求項8】フリーラジカル機構により重合し得る化合物が、光酸化性基としてアミノ基、尿素基、チオ基またはエノール基を含むことを特徴とする、請求項1に記載する混合物。

【請求項9】結合剤が水に不溶で、アルカリ水溶液に可溶であることを特徴とする、請求項1に記載する混合物。

【請求項10】10~80重量%の重合性化合物、20~90重量%の重合体結合剤、およびその混合物の不揮発成分に対して0.01~10重量%のメタロセンを含むことを特徴とする、請求項1に記載する混合物。

【請求項11】支持体および光重合性層を有する光重合性記録材料であって、光重合性層が請求項1に記載する混合物からなることを特徴とする、記録材料。

【請求項12】光重合性層上に、さらに、大気中の酸素に対する透過性が低く、光重合性層用の現像液に可溶である、透明な層を含むことを特徴とする、請求項11に

## 記載する記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、重合体結合剤、重合性化合物、特にアクリル酸エステルまたはアルカクリレートエステル、および光反応開始剤を含む光重合性混合物に関する。フリーラジカル機構によるエチレン性不飽和化合物の重合は、光還元性染料および還元剤、例えばアミン(US-A-3,097,096)の存在下で、可視光線で照射することにより引き起されることが分かっている。しかし、これらの開始剤の組合わせは、本質的に、水溶液中または水溶性結合剤との組合わせでのみ使用する。光還元性染料および他の還元剤の開始剤の組合せは、US-A-3,597,343および3,488,269に記載されている。

【0002】EP-A-287,817には、分子内にウレタン基および光酸化性基、特に第三級アミノ基および、必要であれば、尿素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、重合体結合剤、および光反応開始剤として、光還元性染料、照射感応性トリハロゲノメチル化合物およびアクリシン、フェナシンまたはキノキサリン化合物の組合せを含む光重合性混合物が開示されている。

【0003】EP-A-321,826には、ウレタン基を含まない、(メタ)アクリル酸エステルの類似の混合物が記載されている。

【0004】US-A-3,717,558には、光重合性記録材料に使用する、亜族IIa~VIIaの元素のメタロセンと、カルボン酸塩化物基を有する他の光反応開始剤との組合せが記載されている。これらの開始剤の組合せは、酸素および加水分解に対して非常に敏感なので、印刷版およびレジスト材料の製作にはあまり適していない。光重合性混合物の光反応開始剤として使用するその他のメタロセンがEP-A-119,162および122,223に記載されている。これらのメタロセンは、空気中の安定性が良好で、UV光から可視光線までの領域におけるスペクトル感度を示すチタノセンである。これらの化合物は、配位子として、とりわけ、シクロペントジエニル基およびフッ素化フェニル基を含む。EP-A-242,330および269,573にも、チタノセンおよびヒドロキシまたはアミノアセトフェノンの種類の液体光反応開始剤からなる光反応開始剤混合物を含む光重合性混合物が記載されている。これらの材料の場合、低エネルギーで、同時に安価なアルゴンイオンレーザーで迅速に画像形成するには感光性が不十分である。

【0005】公布されていない、以前のヨーロッパ特許出願89117004.5には、

- 重合体結合剤、
- フリーラジカル機構により重合可能で、少なくとも一つの重合性基を有する化合物、
- 光還元性染料、

3

- 照射により開裂し得るトリハロゲノメチル化合物、および
- メタロセン化合物、特にチタノセンまたはジルコノセン

を含む光重合性混合物が記載されている。

【0006】この出願における比較例2の様に、結合剤として、酸価190のスチレン/メタクリル酸n-ヘキシル/メタクリル酸ターポリマー、重合性化合物としてトリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、および光反応開始剤としてジシクロペントジエニル-ビス-ペントフルオロフェニル-チタンの組合せが開示されている。公布されていない以前の独国特許出願P 400 7428.5には、メタロセンとしてジシクロペントジエニル-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニル-チタンまたは-ジルコニウムを含む、上記の組成の光重合性混合物が記載されている。

【0007】本発明の目的は、印刷寿命が長い印刷版、および硬化状態で処理溶液に対する耐性が高いフォトレジストの製作に好適であり、公知の混合物よりも簡単な組成で近紫外および可視スペクトル領域における感光性が高く、熱的な貯蔵安定性が良好なのが特徴で、特に可視領域におけるレーザー光線記録に適した、光重合性混合物を提案することである。

【0008】本発明では、必須成分として、

- a) 重合体結合剤、
- b) フリーラジカル機構により重合可能で、分子中に、少なくとも一つの重合性基および少なくとも一つの光酸化性基を有する化合物、
- c) 光反応開始剤

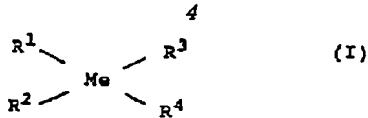
を含む光重合性混合物を提案する。

【0009】本発明に係わる混合物では、光反応開始剤はメタロセンである。結合剤として、酸価190のスチレン/メタクリル酸n-ヘキシル/メタクリル酸ターポリマー、重合性化合物としてトリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、および光反応開始剤としてジシクロペントジエニル-ビス-ペントフルオロフェニル-チタンの組合せは除外する。

【0010】開始剤として使用するメタロセンは、それ自体、例えばU.S.-A.3,717,558、4,590,287および4,707,432からも光反応開始剤として公知である。周期律表亜族IV元素のメタロセン、特にチタンおよびジルコニウムの化合物が好ましい。その様な化合物は、E.P.-A.119,162、122,223、186,626、242,330、255,486、256,981および269,573に記載されている。多数の公知のメタロセンの中で、特にチタノセン、一般式Iの化合物が好ましい。

【0011】

【化1】



この式において、Meは四座配位金属原子、特にTiまたはZrであり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、置換してあってもよい、同一または異なったシクロペントジエニル基であり、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、やはり置換してあってもよい、同一または異なったフェニル基である。

【0012】シクロペントジエニル基は、特に1~4個の炭素原子を有するアルキル基、塩素原子、フェニル基またはシクロヘキシル基で置換する、またはアルキレン基により互いに結合することもできる。これらの基は、置換していないか、またはアルキル基または塩素原子で置換してあるのが好ましい。

【0013】R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、好ましくは結合に対してo-位置に少なくとも一つのフッ素原子を含むフェニル基、あるいはF、ClまたはBrの様なハロゲン原子、1~4個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ基、またはエーテル化またはエステル化できるポリオキシアルキレン基で置換できるフェニル基である。このポリオキシアルキレン基は、一般に1~6個のオキシアルキレン単位を有し、好ましくはフェニル基の4-位置にあり、1~18個の炭素原子を有するアルキルまたはアシル基でエーテル化またはエステル化することができ、特にポリオキシエチレン基である。4または5個のフッ素原子で置換したフェニル基が特に好ましい。

【0014】メタロセン化合物の量的比率は、その混合物の不揮発成分に対して、一般に0.01~1.0重量%、好ましくは0.05~8重量%である。

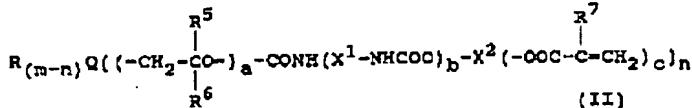
【0015】可視スペクトル領域における混合物の感度を高くする必要がある場合、これは、ジベンザルアセトンまたはクマリン型の化合物を加えることによって達成できる。これらの化合物を加えることにより、約600nmの波長までの可視スペクトル領域で、複写の解像度を高め、混合物を増感することができる。これらの化合物の好適な代表例は、4,4'-二置換したジベンザルアセトン、例えばジエチルアミノ-4'-メトキシジベンザルアセトン、またはクマリン誘導体、例えば3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン、3-ベンズイミダゾリル-7-ジエチルアミノクマリン、またはカルボニル-ビス-（7-ジエチルアミノクマリン）である。この化合物の量は、その混合物の不揮発成分に対して0~1.0重量%、好ましくは0.05~4重量%である。

【0016】本発明の目的には、分子中に、少なくとも一つの光酸化性基および必要であれば少なくとも一つのウレタン基を含む重合性化合物が好適である。使用可能な光酸化性基は、特にアミノ基、尿素基、複素環の成分でもよいチオ基、およびエノール基である。その様な基の例としては、トリエタノールアミノ基、トリフェニル

5

アミノ基、チオ尿素基、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、アセチルアセトニル基、N-フェニルグリシン基、およびアスコルビン酸基がある。第一、第二および特に第三アミノ基を有する重合性化合物が好ましい。

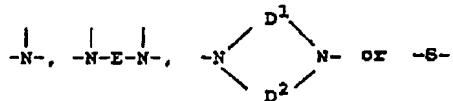
\*



ここで、Qは

【0019】

【化3】



Rはアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはアリール基であり、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアルコキシアルキル基であり、R<sup>7</sup>は水素原子、メチル基またはエチル基であり、X<sup>1</sup>は2～12個の炭素原子を有する飽和炭化水素基であり、X<sup>2</sup>は、5個までのメチレン基を炭素原子で置き換えることができる、(c+1)価の飽和炭化水素基であり、D<sup>1</sup>およびD<sup>2</sup>はそれぞれ1～5個の炭素原子を有する飽和炭化水素基であり、Eは2～12個の炭素原子を有する飽和炭化水素基、5～7員環を有し、必要であれば、環構成員として2個までのN、OまたはS原子を含む環状脂肪族基、6～12個の炭素原子を有するアリーレン基または5または6員環の複素環芳香族基であり、aは0または1～4の数であり、bは0または1であり、cは1～3の整数であり、mは、Qの原子価に応じて、2、3または4であり、nは1～mの整数であり、同じ定義の記号はすべて同一でも、互いに異なっていてもよい。この式の化合物、その調製およびその使用はEP-A 287, 818に詳細に記載されている。一般式Iの化合物において、2つ以上の基Rまたは[]内に示す種類の2つ以上の基が中心基に結合している場合は、これらの基は互いに異なっていてもよい。一般的に、Qの置換基のすべてが重合性基である、すなわちm=nである化合物が好ましい。一般に、aは、2つ以上の基で0ではなく、好ましくはどの基でも0ではなく、1であるのが好ましい。

20

20※【0020】Rがアルキル基またはヒドロキシアルキル基である場合、これは一般に2～8個の炭素原子、好ましくは2～4個の炭素原子を有する。アリール基Rは、一般に単核または二核でよいが、好ましくは単核であり、必要であれば、5個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルコキシ基またはハロゲン原子で置換することができる。

【0021】R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>がアルキル基またはアルコキシアルキル基である場合、これらの基は、1～5個の炭素原子を有することができる。R<sup>7</sup>は好ましくは水素原子またはメチル基であり、特にメチル基が好ましい。

【0022】X<sup>1</sup>は好ましくは、4～10個の炭素原子を有する直鎖または枝分れした、脂肪族または環状脂肪族基である。

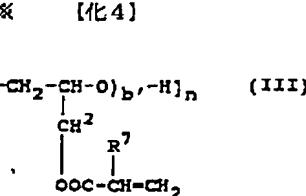
【0023】X<sup>2</sup>は好ましくは2～15個の炭素原子を有し、その中の5個までを炭素原子で置き換えることができる。これらの基が純粋な炭素鎖である場合、一般に2～12個の、好ましくは2～6個の炭素原子を有する基を使用する。また、X<sup>2</sup>は、5～10個の炭素原子を有する環状脂肪族基、特にシクロヘキシレン基でもよい。D<sup>1</sup>およびD<sup>2</sup>は同一でも、異なっていてもよく、2個の窒素原子と共に、5～10、好ましくは6員環の飽和複素環を形成する。

【0024】Eがアルキレン基である場合、これは好ましくは2～6個の炭素原子を有し、アリーレン基としては、好ましくはフェニレン基である。環状脂肪族基としてはシクロヘキシレン基が好ましく、異原子としてNまたはSを有し、5または6員環の芳香族複素環式化合物が好ましい。cの値は好ましくは1である。

【0025】光酸化性基を有するその他の化合物は、式IIIの化合物であり、

【0026】

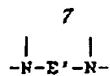
【化4】



ここで、Q、R、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、mおよびnは上に定義するとおりであるが、さらにQは基

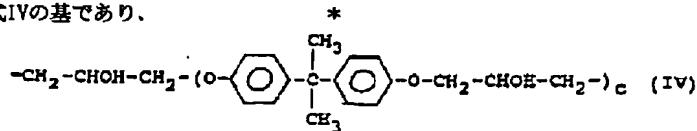
【0027】

50【化5】



\* [0028]  
【化6】

でよく、ここでE'は式IVの基であり、



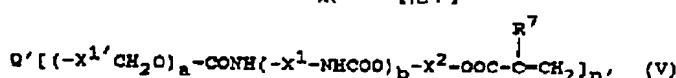
ここで、cは式IIに関して定義したとおりであり、a'およびb'は、1~4の整数である。

【0029】この式の化合物、その調製方法、およびその使用はEP-A 316, 706に詳細に記載されている。

\* [0030]光酸化性基を有するその他の好適な化合物は、式Vのアクリル酸エステルおよびアルカクリレート

10 エステルであり、

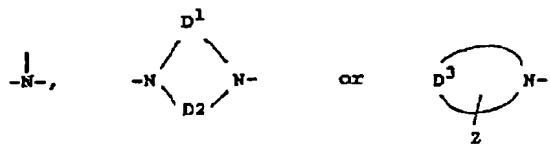
【0031】  
※ 【化7】



ここで、Q'は

【0032】

【化8】



であり、X^{1'}はC H<sub>2</sub>または

【0033】

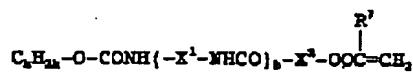
【化9】



であり、D<sup>3</sup>は、4~8個の炭素原子を有し、窒素原子と共に5員環または6員環を形成する飽和炭化水素基であり、Zは水素原子または式

【0034】

【化10】

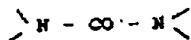


1およびkは1~12の整数であり、n'はQ'の原子価により、1、2または3であり、R'、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、D<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>、aおよびbは式IIに関して定義したとおりであり、aは基Q'上の少なくとも一つの置換基で0である。

【0035】式Vの化合物の中で、尿素基に加えて、少なくとも一つのウレタン基を含む化合物が好ましい。尿素基は、式

【0036】

【化11】



\* [0030]光酸化性基を有するその他の好適な化合物は、式Vのアクリル酸エステルおよびアルカクリレート

10 エステルであり、

【0031】  
※ 【化7】

の基と見なされ、ここで、空素上の原子価は、置換した、または置換していない炭化水素基により飽和されている。しかし、空素原子上の一つの原子価は、別のカルボキサミド基 (CONH) に結合し、ビウレット構造になることができる。

【0037】式Vの中の記号aは好ましくは0または1であり、1は好ましくは2~10の数である。

【0038】式Vの重合性化合物は、式IIの化合物と同様にして調製する。式Vの化合物およびその調製はEP-A 355, 387に詳細に記載されている。

【0039】光重合性層における重合性化合物の量的比率は、不揮発成分に対して一般に約10~80重量%、好ましくは20~70重量%である。

【0040】使用できる結合剤の例としては、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、アルキル基が例えばメチル、エチル、n-ブチル、t-ブチル、n-ヘキシルまたは2-エチルヘキシルであるポリ(メタ)アクリル酸アルキル、該(メタ)アクリル酸アルキルと少なくとも一つのモノマー、例えばアクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン、またはブタジエンとの共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリアミド(例えばナイロン6)、ポリウレタン、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース、ポリビニルホルマールおよびポリビニルブチラールがある。

【0041】特に好適な結合剤は、水に不溶で、有機溶剤に可溶で、アルカリ水溶液に可溶もしくは少なくとも膨潤し得る結合剤である。

【0042】特に、カルボキシル基を含む結合剤としては、例えば、(メタ)アクリル酸および/またはクロト

ン酸の様なそれらの不飽和同族体の共重合体、無水マレイン酸またはその半エステルの共重合体、水酸基を含む重合体と無水ジカルボン酸との反応生成物およびそれらの混合物を上げることができる。

【0043】さらに、H-酸基を有し、活性イソシアネートと完全に、または部分的に反応した重合体の反応生成物、例えば水酸基を含む重合体と脂肪族または芳香族スルホニルイソシアネートまたはホスフィン酸イソシアネートとの反応生成物も好適である。

【0044】さらに、十分な数の遊離OH基を含む、またはアルカリ水溶液に溶解できるように変性してある水酸基を含む重合体、例えば(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルの共重合体、アリルアルコールの共重合体、ビニルアルコールの共重合体、ポリウレタンまたはポリエステル、およびエポキシ樹脂、あるいは芳香族基と結合した水酸基を有する重合体、例えば縮合性カルボニル化合物、特にホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはアセトンとフェノールとの縮合生成物、またはヒドロキシスチレンの共重合体が好適である。最後に、(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリル酸アルキルとの共重合体も使用できる。

【0045】上記の重合体は、分子量が500~200,000以上、好ましくは1,000~100,000であり、酸価が10~250、好ましくは20~200、あるいはヒドロキシル価が50~750、好ましくは100~500である場合に特に好適である。

【0046】アルカリに可溶な好ましい結合剤としては、(メタ)アクリル酸と、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリロニトリル、等との共重合体、クロトン酸と、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリロニトリル、等との共重合体、ビニル酢酸と(メタ)アクリル酸アルキルとの共重合体、無水マレイン酸と、置換していない、または置換したステレン、不飽和炭化水素、不飽和エーテルまたはエステルとの共重合体、無水マレイン酸の共重合体のエステル化生成物、水酸基を含む重合体とジ-またはポリカルボン酸無水物とのエステル化生成物、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルと(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリロニトリル、等との共重合体、アリルアルコールと置換していない、または置換したステレンとの共重合体、ビニルアルコールと(メタ)アクリル酸アルキルまたは他の重合可能な不飽和化合物との共重合体、十分な数の遊離OH基を含むポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル、部分的にけん化した酢酸ビニル共重合体、遊離OH基を含むポリビニルアセタール、ヒドロキシスチレンと(メタ)アクリル酸アルキル、等との共重合体、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、例えばノボラックを上げることができる。感光性層中の結合剤の量は、一般に20~90重量%、好ましくは40~80重量%である。

【0047】意図する用途および望ましい特性に応じ

て、光重合性層は、添加剤として各種の物質を含むことができる。その例としては、モノマーの熱重合を防ぐ防止剤、水素供与体、染料、有色または無色顔料、発色剤、指示薬、可塑剤および連鎖移動剤がある。これらの成分は、反応開始過程にとって重要な、活性線照射における吸収ができるだけ低くなる様に選択するのが好ましい。

【0048】本明細書の範囲内では、活性線照射とは、そのエネルギーが少なくとも可視光線のエネルギーに匹敵する照射を意味する。特に、可視光線および長波長UV照射が好適であるが、単波長UV照射、レーザー、電子線およびX線照射も好ましい。感光性は約300nm~700nmの範囲であり、非常に広い範囲に渡っている。光酸化性モノマーとメタロセンを組み合わせた結果、感度の高い光重合性混合物が得られるが、その活性は、特に455nm以上の長波長スペクトル領域で、公知の混合物よりも優れている。

【0049】EP-A 287, 817により同じ光重合性混合物に使用される、光還元性染料、トリハロゲノメチル化合物およびアクリシン、フェナシンまたはキノキサリン化合物の開始剤の組合せを置き換えた結果、感光性がより高い混合物が得られる。また、本発明に係わる混合物は、従来のモノマーの混合物およびメタロセンを含む公知の開始剤の組合せに比較して、著しく高い感光性を示す。

【0050】本発明に係わる材料の可能な用途としては、凸版印刷、平版印刷、グラビア印刷、およびスクリーン印刷用の印刷版、レリーフコピー、例えばブレイル文字の製作、個別複写、なめし画像、顔料画像、等を写真機械的に製作するための複写層を挙げることができる。この混合物は、さらに、エッティングレジスト、例えばネームプレート、およびプリント回路の写真機械的製作、および化学的加工にも使用できる。

【0051】本発明に係わる混合物は、平版印刷版製作およびフォトレジスト技術用の複写層として特に重要である。本発明に係わる記録材料に好適な支持体の例としては、アルミニウム、鋼、亜鉛、銅、および例えばポリエチレンテレフタレートまたは酢酸セルロースのプラスチックフィルム、およびパーゴンガーゼの様なスクリーン印刷支持体がある。多くの場合、基材表面を(化学的または機械的に)前処理するのが有利であるが、その目的は、層を正しく密着させる、基材表面の平版特性を改善する、あるいは複写層の活性線領域における基材の反射を減少させる(ハレーション防止)ことにある。

【0052】感光性材料は公知の方法で製造する。すなわち、層成分を溶剤に入れ、その溶液または分散液を、流し込み、吹き付け、浸漬、ローラー塗布、等により基材に塗布し、乾燥させる。本発明に係わる記録材料はスペクトル感度が広いので、当業者には良く知られている光源、例えば管状ランプ、キセノンパルスランプ、ハロ

11

ゲン化金属でドーピングした水銀蒸気高圧ランプおよびカーボンアーケランプで露光することができる。さらに、標準的な投影および拡大装置中で、金属フィラメントランプの光による露出および通常の白熱電球による接触露出も可能である。また、レーザーからの干渉光で露出することもできる。本発明の目的には正しい出力を有するレーザー、特に250~650nmの光を発する、例えばアルゴンイオン、クリプトンイオン、染料レーザー、ヘリウム/カドミウムレーザーおよびヘリウム/ネオンレーザーが好適である。レーザー光線は、特別にプログラム化したライン運動および/または走査運動により制御することができる。

【0053】光重合の際に混合物を雰囲気中の酸素の影響から保護するのが有利である。混合物を薄い複写層の形で使用する場合、酸素の透過性が低い好適な保護フィルムを使用するのが好ましい。このフィルムは自己支持性であり、複写層を現像する前に剥離できる。この目的には、例えばポリエステルフィルムが好適である。また、保護フィルムは、現像液に可溶な、または現像中に少なくとも非硬化区域から除去し得る物質を含んでいてもよい。

【0054】この目的に好適な材料の例としては、ポリビニルアルコール、ポリリン酸、砂糖、等がある。その様な保護層の厚さは一般的に0.1~1.0μm、好ましくは1~5μmである。次いで、この材料を公知の方法でさらに処理する。現像には、好適な現像剤溶液、例えば有機溶剤、好ましくは弱アルカリ水溶液で処理し、層の非露光区域を除去し、露光区域を支持体上に残す。現像剤溶液は、少量の、好ましくは5重量%未満の、水と混合し得る有機溶剤を含むことができる。現像剤溶液は、さらに湿润剤、染料、塩および他の添加剤を含むことができる。

【0055】現像中に、保護層全体が、光重合層の非露光区域と共に除去される。

【0056】以下に、実施例により本発明を説明する。重量部および体積部は、gおよび立方cmと同じ関係にある。他に指示が無い限り、百分率および量に関するデータは重量単位とする。

#### 【0057】比較例1

電気化学的に粗粒化し、陽極酸化し、3g/m<sup>2</sup>の酸化物層を備え、ポリビニルホスホン酸の水溶液で前処理したアルミニウムを印刷版用の支持体として使用した。この支持体に、下記の組成の溶液を塗布した。ここではす

12

べての作業を赤色光の下で行った。2.84重量部の、22.3%の、酸価190の、10:60:30ステレン/メタクリル酸ヒドロキシル/メタクリル酸ターポリマーのメチルメチルケトン溶液、1.49重量部のトリメチロールエタントリアクリル酸エステル、0.07重量部のフェニルメタンスルホニルクロリド、および0.02重量部の二塩化ジシクロベンタジエニルチタンを11重量部のブタノンおよび11重量部の酢酸ブチルに溶解。

【0058】この溶液を、回転塗布装置により、乾燥重量が2.4~2.8g/m<sup>2</sup>になる様に塗布した。次いでこの板を循環乾燥炉中で100°Cで2分間乾燥させた。次にこの板にポリビニルアルコール（残留アセチル基12%、K値4）の1.5%水溶液を塗布した。乾燥後、重量2.5~4g/m<sup>2</sup>の保護層が得られた。この様にして得られた印刷版を、濃度勾配0.15の13段階露光くさびの下で、110cmの距離から、2kWのハロゲン化金属ランプにより露光した。この印刷版の可視光線における感度を試験するために、ショット製の、エッジ透明度45.5mmを有する3mm厚のエッジフィルターを露光くさびの上に取り付けた。露光後、この板を100°Cに1分間加熱した。次いでこの板を下記の組成の現像剤で現像した。120重量部のメタケイ酸ナトリウム×9H:O、2.13重量部の塩化ストロンチウム、1.2重量部の非イオン系潤滑剤（約8オキシエチレン単位を有する、ココナッツ脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテル）および0.12重量部の消泡剤を4000重量部の脱イオン水に溶解。

【0059】この版に脂肪性印刷インクを塗布した。表2に示す、十分に架橋したくさび階段が得られた。

#### 【0060】実施例2~8

実施例1に示す支持体に、そこに記載するのと同じ条件下で、下記の組成の溶液を、それぞれの場合に層重量2.5g/m<sup>2</sup>が得られる様に回転塗布した。2.84重量部の、比較例1に記載するターポリマー溶液、1.49重量部の、表1によるモノマー、および0.06重量部のジシクロベンタジエニルーピスベンタフルオロフェニルーチタンを22重量部のプロピレンジコールモノメチルエーテルに溶解。この板に、比較例1と同様に、ポリビニルアルコール層を塗布し、露光し、現像した。脂肪性インクを塗布した後、表2に示す、十分に架橋したくさび階段が得られた。

#### 【0061】

##### 表1

No.

使用するモノマー

- 1モルのトリエタノールアミンと3モルのメタクリル酸イソシアートエチルの反応生成物、
- 1モルのN,N'-ビス- $\alpha$ -ヒドロキシエチルビペリジンと2モルのメタクリル酸イソシアートエチルの反応生成物、
- 1モルのトリエタノールアミンと3モルのメタクリル酸グリシルの反応

13

14

## 生成物、

4. 1モルのヘキサメチレンジイソシアネートと1モルのメタクリル酸2-ヒドロキシエチルおよび0.33モルのトリエタノールアミンの反応生成物
5. トリメチロールエタントリアクリル酸エステル、
6. 1モルのヘキサメチレンジイソシアネートと0.5モルのメタクリル酸2-ヒドロキシエチルおよび0.25モルの2-ビペリジン-エタノールの反応生成物、
7. トリアクリル酸ペンタエリトリトール。

【0062】

表2

## 20秒間の露光時間後の露光結果

実施例	モノマー	くさび階段	エッジフィルター付き くさび階段
		くさび階段	
2	1	10-11	8-9
3	2	9	7-8
4	3	7-9	8
5	4	7-9	8
6 (V)	5	3-4	1-2
7	6	13	11-13
8 (V)	7	1-2	*
1 (V)		3-4	1-2

\* 画像無し

V=比較例

## 実施例9

実施例7の塗布溶液を、二軸延伸した、35μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥後の層重量が30g/m<sup>2</sup>になる様に回転塗布した。この層をさらに循環空気乾燥炉中で100°Cで3分間乾燥した。次いで、この層を、115°Cで、毎分1.5mで、35μmの銅被覆を備えた絶縁材料板からなる清浄な支持体に張り合わせた。

【0063】この層を、5kWハロゲン化金属ランプ(140cm距離)を使用し、455nmエッジフィルターの下で、実施例1に記載する様にして、階段くさびを原画として、30秒間露光し、フィルムを剥離した後、スプレー処理機中で、0.8%ソーダ溶液で20秒間現像した。十分に架橋した4くさび階段が得られた。この架橋層は、回路基板技術で一般的な塩化鉄(III)溶液に耐性があった。耐エッチング剤性は良好であった。

## 【0064】実施例10

実施例1に示す支持体に、そこに記載するのと同じ条件下で、下記の組成の溶液を、層重量2.5g/m<sup>2</sup>が得られる様に回転塗布した。2.84重量部の、比較例1に記載するターポリマー溶液、1.49重量部の、表1によるモノマー1、および0.01重量部のジシクロペニタジエニル-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニル-チタンを2.2重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルこの板にポリビニルアルコール層を塗布した後、実施例1と同様にして10秒間露光し、現像した。

よりモノマー6、および0.01重量部のジシクロペニタジエニル-ビス-ペンタフルオロフェニル-ジルコニウムを1.1重量部のブタノンおよび1.1重量部の酢酸ブチルに溶解。

【0065】この板にポリビニルアルコール層を塗布した後、実施例1と同様にして20秒間露光し、現像した。露光は455nmエッジフィルターの下で行った。十分に架橋した4~5のくさび階段が得られた。

## 【0066】実施例11

実施例1に示す支持体に、そこに記載するのと同じ条件下で、下記の組成の溶液を、層重量2.5g/m<sup>2</sup>が得られる様に回転塗布した。2.84重量部の、比較例1に記載するターポリマー溶液、1.49重量部の、表1によるモノマー1、および0.01重量部のジシクロペニタジエニル-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニル-チタンを2.2重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルこの板にポリビニルアルコール層を塗布した後、実施例1と同様にして10秒間露光し、現像した。露光はエッジ透明度455nmの3mmエッジフィルターの下で行った。十分に架橋した8~9のくさび階段が得られた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> 鑑別記号 庁内整理番号 F I  
G 03 F 7/11 501 7124-2H 技術表示箇所

(72) 発明者 クラウス、ローデ  
ブラジル国スザーノ・エスペー、ルア、ド  
クトール、ウイルヘルム、シェーレ (番地  
なし)